

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08277386 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 10 . 96**

(51) Int. Cl

C09J201/02
A47C 7/18
C09J161/20
C09J163/00
C09J201/10

(21) Application number: **07104673**

(22) Date of filing: **04 . 04 . 95**

(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **HASEGAWA HIROSHI**
OSUMI TATSUYA
TANAKA SATOSHI

(54) BINDER COMPOSITION FOR FABRIC OR CUSHIONING MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous binder composition for fabric or a cushioning material, comprising a mixture of a self-cross-linking type resin emulsion, etc., a cross-linking agent, forming a coating film having prescribed modulus and specific permanent elongation percentage, excellent in flexibility, cushioning properties and permanent set.

CONSTITUTION: This aqueous binder composition for fabric or a cushioning material comprises a mixture of

(A) a self-cross-linking type resin emulsion such as an intramolecular methylol group and/or hydrolyzable silyl group- containing resin emulsion and/or a reactive functional group-containing resin emulsion and (B) a cross-linking agent such as one or more compounds selected from a polyepoxy compound, an amino resin and a polyaziridine compound, forms a coating film having 5-50kg/cm² modulus at 100% and $\leq 20\%$ permanent elongation percentage. The compound is preferably mixed with a polymer reversibly changing from hydrophobic nature to hydrophobic nature with a specific temperature as a boundary.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-277386

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 201/02	P D K		C 0 9 J 201/02	P D K
A 4 7 C 7/18			A 4 7 C 7/18	
C 0 9 J 161/20	J E W		C 0 9 J 161/20	J E W
163/00	J F P		163/00	J F P
201/10	P D M		201/10	P D M
審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-104673

(22) 出願日 平成7年(1995)4月4日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 長谷川 博史

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 大隅 辰也

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 田中 智

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 布帛またはクッション体用バインダー組成物

(57) 【要約】

【目的】 柔軟性と強度を兼ね備えた布帛またはクッション体を得るのに好適な水系バインダー組成物を提供する。

【構成】 自己架橋形樹脂エマルションおよび／または反応性官能基含有樹脂エマルションと架橋剤との混合物からなり、その形成皮膜の100%モデュラスが5～50kg/cm²であり、かつ永久伸び率が20%以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 自己架橋型樹脂エマルジョン (A) および／または反応性官能基を有する樹脂エマルジョン (B 1) と架橋剤 (B 2) との混合物 (B) からなり、その形成皮膜の 100%モデュラスが $5 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ であり、かつ永久伸び率が 20%以下であることを特徴とする布帛またはクッション体用水系バインダー組成物。

【請求項 2】 自己架橋型樹脂エマルジョン (A) が、分子内にメチロール基および／または加水分解性シリル基を有する樹脂エマルジョンである請求項 1 記載のバインダー組成物。

【請求項 3】 架橋剤 (B 2) が、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂およびポリアジリジン化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載のバインダー組成物。

【請求項 4】 一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体 (C) をさらに含んでなる請求項 1～3 のいずれか記載のバインダー組成物。

【請求項 5】 (C) が、活性水素を 2 個以上有する数平均分子量が 500 未満の化合物 (a 1) のエチレンオキシド付加物 (a)、活性水素を 2 個以上有する数平均分子量が 500 以上の非水溶性ポリオール (b 1) のエチレンオキシド付加物 (b) および水酸基反応性官能基を有する化合物 (c) から誘導され、10,000～1,000,000 の数平均分子量を有する水溶性重合体 (C 1) である請求項 4 記載のバインダー組成物。

【請求項 6】 (C) が、環状アミンまたは炭素数 5 以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル (d) からなる水溶性重合体 (C 2) である請求項 4 記載のバインダー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クッション性と強度に優れる布帛またはクッション体用の水系バインダー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、布帛またはクッション体用の水系バインダーとしては、水性ポリウレタンからなるものが知られている (例えば特開平 4-332591 号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般の水性ウレタン樹脂をクッション体のバインダーとして用いた場合、樹脂の強度と伸びのバランスが良くなく、クッション体のクッション性または強度のいずれかが不足するという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点を解決する水系バインダーについて鋭意検討を重ねた

結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、自己架橋型樹脂エマルジョン (A) および／または反応性官能基を有する樹脂エマルジョン (B 1) と架橋剤 (B 2) との混合物 (B) からなり、その形成皮膜の 100%モデュラスが $5 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ であり、かつ永久伸び率が 20%以下であることを特徴とする布帛またはクッション体用水系バインダー組成物である。

【0005】 本発明における、自己架橋型樹脂エマルジョン (A) としては例えば、自己架橋する官能基 (メチロール基、加水分解性シリル基、炭素-炭素不飽和基等) を有するポリウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリル樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、ブタジエン/アクリロニトリル樹脂等の樹脂エマルジョンが挙げられる。これらのうちでは、メチロール基を有する、ウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、アクリル樹脂およびスチレン/アクリル樹脂、ならびに、加水分解性シリル基を有するアクリル樹脂およびスチレンアクリル樹脂が好ましい。

【0006】 反応性官能基を有する樹脂エマルジョン (B 1) としては、後する架橋剤 (B 2) と反応しうる反応性官能基 (カルボキシル基、水酸基、アミノ基、メチロール基、ケトン基、炭素-炭素不飽和基、エポキシ基等) を分子内に有する、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン/アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミノ酸樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、エチレン/酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、ブタジエン/アクリロニトリル樹脂、エチレン/プロピレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、天然ゴム等のエマルジョンが挙げられる。これらのうち、カルボキシル基、水酸基またはメチロール基を分子内に有する、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、スチレン/ブタジエン樹脂およびブタジエン/アクリロニトリル樹脂が好ましい。

【0007】 該 (B 1) と併用される架橋剤 (B 2) としては、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂、ポリアジリジン化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート化合物、硫黄系化合物、ヒドラジン系化合物、シランカップリング剤、キレート剤などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、水溶性または水分散性の、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂、ポリアジリジン化合物およびポリイソシアネート化合物である。

【0008】 (B 1) と (B 2) との混合物 (B) 中の (B 2) の配合量は、(B 1) の固形分重量に対し、通常 1～50 重量%、好ましくは 5～20 重量%である。

【0009】 本発明において、(A) および／または (B) の形成皮膜の 100%モデュラスは、通常 5～5

10

20

30

40

50

0 kg/cm²である。100%モデュラスがこの範囲外では、得られる布帛またはクッション体の繰り返し永久圧縮歪率が低くなるので好ましくない。なお、形成皮膜の100%モデュラスは、JIS K6301に準じて測定される値である。また、繰り返し永久圧縮歪は、JIS K6401に準じて測定できる。

【0010】また、本発明において、(A)および/または(B)からなるエマルションの形成皮膜の永久伸び率は、通常20%以下である。永久伸び率が20%を越えると繰り返し永久圧縮歪が高くなり、耐久性に欠ける。永久伸び率は、JIS K6301に準じて、試験片の引っ張り率を50%、引っ張り保持時間を10時間、収縮後測定までの時間を2分間として測定される値である。

【0011】なお、形成皮膜の100%モデュラスおよび永久伸び率を測定するための試験片は、枠を施したガラス板上に、(A)および/または(B)からなるエマルションを、乾燥後の厚みが約0.2mmになるようにキャストし、室温で24時間乾燥後、150℃で30分間乾燥させることによって作成される。

【0012】また、(A)または(B1)として、水相の乳化剤量が0.01mmol/g以下の樹脂エマルションを用いた場合、とくにバインダーの耐水・耐湿強度が高くなり好ましい。

【0013】水相の乳化剤量が0.01mmol/g以下の樹脂エマルションを製造する方法としては、例えば、①水への溶解度が低い乳化剤を用いてモノマーを乳化重合する方法、②ラジカル重合性基を有する乳化剤を使用して乳化重合する方法、③水溶性ポリマーを保護コロイドとして使用して乳化重合する方法、④溶剤の存在下または不存在下に樹脂を合成した後必要によって酸またはアルカリで中和し水を加えて乳化し脱溶剤する方法等が挙げられる。

【0014】(A)または(B1)の固形分濃度は、通常1~75重量%、好ましくは10~50重量%である。

【0015】本発明のバインダー組成物には、乾燥工程における樹脂エマルション粒子の加工物表面層への移動を抑制し、加工物のクッション性を高めるために、一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体(C)を含有させることもできる。

【0016】該(C)としては、その水溶液または水懸濁液を加熱するとシャープにゲル化に至るものが好ましく、例えば、活性水素を2個以上有する数平均分子量が500未満の化合物(a1)のエチレンオキシド付加物(a)、活性水素を2個以上有する数平均分子量が500以上の非水溶性ポリオール(b1)のエチレンオキシド付加物(b)及び水酸基反応性官能基を有する化合物(c)から誘導され、10,000~1,000,000の数平均分子量を有する水溶性重合体(C1)、環状

アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル(b)からなる水溶性重合体(C2)、N-アルキルまたはN-アルキレン(メタ)アクリルアミドからなる水溶性重合体(C3)、 ω -アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートまたは ω -フェノキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートからなる水溶性重合体(C4)、アルキルビニルエーテル及び/または ω -アルコキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル及び/または ω -フェノキシポリエチレングリコールモノビニルエーテルからなる水溶性重合体(C5)、ポリオキシアルキレングリコール変性シリコン(C6)、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物(C7)等が挙げられる。これらのうち、乾燥中の樹脂エマルション粒子の移動を抑制される効果が高いという点で、(C1)および(C2)が好ましい。

【0017】(C1)における、活性水素を2個以上有する数平均分子量が500未満の化合物(a1)のエチレンオキシド付加物(a)としては、活性水素を2個以上有する化合物数平均分子量が500未満の化合物(a1)〔水、多価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスヒドロキシメチルベンゼン、グリセリン、トリメチロールプロパン等)、多価フェノール類(ハイドロキノン、カテコール等)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールS等)、脂肪族多価カルボン酸類(コハク酸、アジピン酸等)、芳香族多価カルボン酸類(フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等)、脂肪族アミン類(ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ピペラジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等)、芳香族アミン類(アニリン等)、糖類等(ショ糖等)〕にエチレンオキシドを付加して得られる化合物が挙げられる。これらのうち、水または多価アルコール類のエチレンオキシド付加物が好ましい。

【0018】(a)の数平均分子量は通常1,000~100,000、好ましくは5,000~25,000である。

【0019】活性水素を2個以上有する数平均分子量が500以上の非水溶性ポリオール(b1)としては、活性水素を2個以上有する化合物のエチレンオキシド以外のアルキレンオキシド(プロピレンオキシド、1,2-エプシロンオキシド、テトラヒドロフラン、 α -オレフィンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド等)1種以上の重合体、活性水素を2個以上有する化合物のエチレンオキシドとエチレンオキシド以外のアルキレンオキシドの共重合体のうち非水溶性のもの、ポリエステルポリオール類、ポリアミドポリオール類、ポリウレタンポリオール類、未硬化エポキシ樹脂、ポリカーボ

ネートポリオール類、ポリオレフィングリコール類、シロキサン基含有ポリオール類等のうち数平均分子量が500以上のものが挙げられる。(b1)として、活性水素を2個以上有する化合物のエチレンオキシド以外のアルキレンオキシド1種以上の重合体及び/または活性水素を2個以上有する化合物のエチレンオキシドとエチレンオキシド以外のアルキレンオキシドの共重合体のうち非水溶性のもの、特に、プロピレンオキシドの単独重合体を用いた場合に(C1)の感温増粘性がシャープになるため好ましい。また、(b1)の数平均分子量は通常500~5,000、好ましくは1,000~3,000である。

【0020】非水溶性ポリオール(b1)のエチレンオキシド付加物(b)は、(b1)にエチレンオキシドを付加して得られる。(b)中のオキシエチレン単位含有量は、通常60~95重量%、好ましくは75~85重量%である。(b)の数平均分子量は通常1250~100,000である。

【0021】また、上記(a)、(b)とともに、分子量調節の目的で1分子中に1個の水酸基を有する化合物や、粘度調節の目的で他のポリオール類を併用することができる。1分子中に1個の水酸基を有する化合物としては、1価のアルコール類(メタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール等)、1価フェノール類(フェノール等)、活性水素を1個有する化合物(1価のアルコール類、1価のフェノール類、2級アミン、1価カルボン酸等)のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。他のポリオール類としては、多価アルコール類、多価フェノール類、ビスフェノール類、ポリアステルポリオール類、ポリアミドポリオール類、ポリウレタンポリオール類、未硬化エポキシ樹脂、ポリカーボネートポリオール類、ポリオレフィングリコール類及びシロキサン基含有ポリオール類等が挙げられる。

【0022】(a):(b)の重量比は、通常(10~90):(90~10)、好ましくは(25~65):(75~35)である。

【0023】水酸基反応性官能基を有する化合物(c)の具体例としては、ポリイソシアネート類(ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート等及びこれらの多量体等)、ポリエポキシ化合物(ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等及び(a1)または(b1)のポリグリシジルエーテル化合物等)、多価カルボン酸[コハク酸、アジピン酸、(無水)マレイン酸、ベンゼンジカルボン酸等及び(a1)または(b1)のポリカルボキシメチル化合物等]、メラ

ミン類(トリメチロールメラミン等)及びポリハロゲン化アルカン(ジクロロメタン、ジブロメタン、ビスクロロメチルベンゼン等)とアルカリ(土類)金属の水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等)の組合せ等が挙げられるこれらのうち、ポリイソシアネート類及びポリエポキシ化合物が好ましい。

【0024】水溶性重合体(C1)の製造において、(c)の使用量は、(a)と(b)における水酸基の合計100当量に対して、(c)における水酸基との反応性を有する官能基が通常65~135当量になる量、好ましくは、85~115当量になる量である。

【0025】水溶性重合体(C1)の重量平均分子量は、通常、10,000~1,000,000である。

【0026】水溶性重合体(C1)の製法については特に制限されず、(a)、(b)及び(c)を30~200℃で0.1~30時間加熱することによって得られる。反応は、溶媒の存在下または非存在下いずれでも行われる。溶媒を使用する場合の溶剤としては、(a)、

(b)及び(c)に対して不活性なものであれば特に制限はなく、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、キシレン、ジオキサン等が挙げられる。また、必要によって公知の触媒を使用してもよい。触媒としては、有機チタネート化合物[(イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ラウリルホスファイト)チタネート等)、有機アルミニウム系化合物(アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピネート等)、有機錫系化合物(ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等、ジブチル錫スルフィド、ジブチル錫オキシド等)、その他カルボン酸塩(酢酸ナトリウム、カブロン酸亜鉛、オクチル酸鉛、ナフテン酸コバルト等)、有機リン系化合物(トリフェニルホスフィン、モノメチル酸性リン酸エステル等)等が挙げられる。該触媒の使用量は(a)、(b)及び

(c)との合計量100重量部に対して通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

【0027】水溶性重合体(C2)を構成する(d)における環状アミンとしては、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する環状アミンであれば特に制限はなく、従って、環の内外にアミン性窒素を有していればよい。活性水素基は、アミノ基から由来してもよいし、また水酸基、カルボキシル基など、アルキレンオキシドが付加し得る基であればいずれから由来していてもよい。

【0028】環状アミンは、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する環状アミンであれば特に制限はなく、従って、環の内外にアミン性窒素を有していればよい。活性水素基は、アミノ基から由来してもよいし、また水酸基、カルボキシル基などのアルキレンオキ

10

20

30

40

50

シドが付加し得る基であればいずれから由来していてもよい。

【0029】このような環状アミンとしては、例えば、非芳香族性ヘテロサイクリックアミン〔アジリジン環を有するもの（アジリジン、2-メチルアジリジン、2-エチルアジリジンなど）、ピロリジン環を有するもの（ピロリジン、2-メチルピロリジン、2-エチルピロリジン、2-ピロリドン、スクシンイミド、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシイミドなど）、ピペリジン環を有するもの（ピペリジン、2-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-メチル-4-ピロリジノピペリジン、エチルピコリコネートなど）、ピペラジン環を有するもの（1-メチルピペラジン、1-メチル-3-エチルピペラジンなど）、モルフォリン環を有するもの（モルフォリン、2-メチルモルフォリン、3, 5-ジメチルモルフォリン、チオモルフォリンなど）、ピロリン類（3-ピロリン、2, 5-ジメチル-3-ピロリン、2-フェニル-2-ピロリンなど）、ピラゾリン類（ピラゾリンなど）、イミダゾール類（2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）、ピラゾール類（ピラゾール、ピラゾールカルボン酸など）、ピリドン類（ α -ピリドン、 γ -ピリドンなど）、および ϵ -カプロラクタム、ピリダジノン、ピリダリン、ピリドインなど〕；芳香族ヘテロサイクリックアミン〔2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシ-3, 5-ジターシャリブチルピリジン、2-カルボキシルピリジン、4-ピリジルカルビノール、2-ヒドロキシピリミジン、ピロール、2-フェニルピロールなど〕；芳香族アミン〔アニリン、3-メチルアニリン、N-メチルアニリン、N-イソプロピルアニリンなど〕などが挙げられる。

【0030】これらの環状アミンのうち、好ましいのは、非芳香族性サイクリックアミンである。なかでも好ましいのは、ピペリジン環を有するもの及びモルフォリン環を有するもの、最も好ましいのは、モルフォリン環を有するものである。

【0031】(d)における炭素数5以上の非環状アミンは、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する炭素数5以上の非環状アミンであれば特に制限はない。例えば、炭素数5以上の1級の脂肪族非環状アミン（ジメチルプロピルアミン、2-エチルブチルアミン、ペンチルアミン、2, 2-ジメチルブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソデシルアミン、ラウリルアミンなど）、炭素数5以上の2級の脂肪族非環状アミン〔メチルブチルアミン、メチルイソブチルアミン、メチルターシャリブチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチル（2-エチルヘキシル）アミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルア

ミン、メチルイソデシルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチルターシャリブチルアミン、エチルペンチルアミン、エチルヘキシルアミン、エチル（2-エチルヘキシル）アミン、エチルオクチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、プロピルブチルアミン、プロピルイソブチルアミン、プロピルターシャリブチルアミン、プロピルペンチルアミン、プロピルヘキシルアミン、プロピル（2-エチルヘキシル）アミン、プロピルオクチルアミン、イソプロピルブチルアミン、イソプロピルイソブチルアミン、イソプロピルターシャリブチルアミン、イソプロピルペンチルアミン、イソプロピルヘキシルアミン、イソプロピル（2-エチルヘキシル）アミン、イソプロピルオクチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジターシャリブチルアミン、ブチルペンチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなど〕、が挙げられる。

【0032】炭素数5以上の非環状アミンのうち好ましいのは、炭素数5～8の1級の脂肪族非環状アミンである。

【0033】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド、及びこの両者の組合せである。

【0034】アルキレンオキシドの付加モル数は、通常1～50モル、好ましくは1～5モルである。

【0035】(d)は、上記環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物とビニルカルボン酸とのエステルである。このビニルカルボン酸は、ビニル基とカルボキシル基が直結している必要はなく、例えば、(メタ)アクリル酸、(イソ)クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸などのラジカル重合性不飽和脂肪族カルボン酸；ビニル安息香酸および2-カルボキシ-4-イソプロペニル-3-ピロリジン酢酸などのラジカル重合性芳香族カルボン酸；ならびにこれらのエステル形成性誘導体（酸無水物、酸ハロゲン化物あるいはエステル）が挙げられる。

【0036】これらのうち、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸、及びこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、(メタ)アクリル酸、及び(メタ)アクリル酸のエステル形成性誘導体が特に好ましい。

【0037】水溶性重合体(C1)は、エステル(d)の重合体でも、エステル(d)と他のビニル系モノマー(e)との共重合体でもよいが、エステル(d)を構成単位として50重量%以上含有する必要がある。

【0038】他のビニル系モノマー(e)としては、(e-1)親水性のもの〔(d)を除く〕、(e-2)親油性ビニルモノマーのものでもよい。

【0039】(e-1)としては、ノニオン性の化合物

10

20

30

40

50

[ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシポリグリセロール、ビニルアルコール、アリルアルコール、(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルイミダゾール、N-メチロール-ε-カプロラクタム、N-メチロールマレイミド、N-ビニルスクシンイミド、p-アミノスチレン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、2-シアノエチル (メタ) アクリレート等]; アニオン性の化合物 [(メタ) アクリル酸、(無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、(メタ) アクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、アルキルアリルスルホコハク酸、(メタ) アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステル等の酸及びこれらの塩]; カチオン性の化合物 [N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ビニルアニリン及びこれらの酸塩]; アミンイミド基を有する化合物 [1, 1, 1-トリメチルアミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-エチルアミン (メタ) アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル) アミン (メタ) アクリルイミド、1, 1, 1-トリメチルアミン (メタ) アクリルイミド等] が挙げられる。

【0040】(e-2) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート誘導体、N, N-ジブチル (メタ) アクリルアミド、N-シクロヘキシル (メタ) アクリルアミド等の N-アルキル (メタ) アクリルアミド誘導体、(メタ) アクリロニトリル、スチレン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、ブタジエン、塩化ビニル、イソプレン等が挙げられる。

【0041】水溶性重合体 (C2) を構成するモノマーのうち、エステル (d) の割合は、好ましくは70重量%以上である。

【0042】ビニル重合体 (C2) は、例えば、特開平 6-9848 号公報に記載の方法によって得られる。

【0043】N-アルキルまたはN-アルキレン (メタ) アクリルアミドからなる水溶性重合体 (C3) を構成するモノマーの具体例としては、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-

n-プロピル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N-シクロプロピル (メタ) アクリルアミド、N- (メタ) アクリロイルピペリジン、N- (メタ) アクリロイルピロリジン、N- (メタ) アクリロイルヘキサヒドロアゼン、(メタ) アクリロイルモルホリン、N-テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリルアミド、N-メトキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N- (2, 2-ジメトキシエチル) -N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル (メタ) アクリルアミド、N- (1, 3-ジオキソラン-2-イル) -N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-8-アクリロイル-1, 4-ジオキサ-8-アザ-スピロ [4, 5] デカン、あるいはN-メトキシエチル-N-n-プロピル (メタ) アクリルアミドが挙げられる。

【0044】水溶性重合体 (C3) としては、上記モノマー1種以上の (共) 重合体及び上記単量体と前記他のビニルモノマー (e) との共重合体が挙げられる。

【0045】水溶性重合体 (C3) は、例えば、特開平 1-14276 号公報に記載の方法によって得られる。

【0046】水溶性重合体 (C4) を構成するω-アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートまたはω-フェノキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートとしては、1価アルコールのエチレンオキシド付加物の (メタ) アクリル酸エステル [ω-メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ω-エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ω-プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ω-ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ω-シクロヘキシルポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ω-フェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等]、1価アルコールのプロピレンオキシド付加物のエチレンオキシド付加物 [ω-メトキシ (ポリ) オキシプロピレンポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレート等]、1価アルコールのエチレンオキシド付加物のプロピレンオキシド付加物 [ω-メトキシポリオキシエチレン (ポリ) オキシプロピレンモノ (メタ) アクリレート等]、1価アルコールのプロピレンオキシド付加物のエチレンオキシド付加物のプロピレンオキシド付加物 [ω-メトキシ (ポリ) オキシプロピレンポリオキシエチレン (ポリ) オキシプロピレンモノ (メタ) アクリレート等]、あるいは1価アルコールのエチレンオキシド付加物のプロピレンオキシド付加物のエチレンオキシド付加物 [ω-メトキシポリオキシエチレン (ポリ) オキシプロピレンポリオキシエチレンモノ

10

20

30

40

50

(メタ) アクリレート等] 等が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート中のポリオキシアルキレン重合度は2~50である。水溶性重合体 (C3) としては、これらのモノ (メタ) アクリレート1種以上の (共) 重合体及びコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニルモノマー (c) と同一のものが使用できる。

【0047】水溶性重合体 (C4) は、例えば、特開平6-23375号公報に記載の方法によって得られる。

【0048】水溶性重合体 (C5) における、アルキルビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。 ω -アルコキシポリエチレングリコールモノビニルエーテルとしては、1価アルコールのエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル (ω -エトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、 ω -プロポキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、 ω -ブトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル等)、1価アルコールのプロピレンオキシド付加物のエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル [ω -メトキシ (ポリ) オキシプロピレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル等]、1価アルコールのエチレンオキシド付加物のプロピレンオキシド付加物のエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル [ω -メトキシ (ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル等] 等が挙げられる。 ω -フェノキシポリエチレングリコールモノビニルエーテルとしては、フェノール類のエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル (ω -フェノキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル等) が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル中のポリオキシアルキレン重合度は2~50である。水溶性重合体 (C4) としては、これらのモノビニルエーテル1種以上の (共) 重合体及びコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニルモノマー (e) と同一のものが使用できる。

【0049】水溶性重合体 (C5) は、例えば、ジャーナルオブポリマーサイエンス：パートA：ポリマーケミストリー、30巻2407頁 (1992年) に記載の方法によって得られる。

【0050】水溶性重合体 (C1)、(C2)、(C3)、(C4)、(C5) の重量平均分子量は通常1,000~5,000、好ましくは、10,000~2,000、特に好ましくは100,000~1,000,000である。

【0051】本発明のバインダー組成物には、必要に応じて、活性剤 (アルキルフェノールポリアルキレンオキシド等)、増粘剤 (カルボキシメチルセルロース等)、消泡剤 (シリコン系等)、レベリング剤 (フッ素系等)

等が配合される。

【0052】本発明のバインダー組成物を付与される布帛を構成する基材としては、天然繊維、半合成繊維、合成繊維等からなる繊維の綿、編布、織布、不織布等が挙げられる。

【0053】また、本発明のバインダー組成物が適用されるクッション体を構成する基材としては、天然繊維、半合成繊維、合成繊維などからなるマット等が挙げられる。

【0054】該基材に付与する本発明のバインダー組成物の量は、固形分重量として、基材に対して通常10~1000重量%である。

【0055】本発明のバインダー組成物を布帛またはクッション体に付与する方法 (加工方法) としては、バインダー組成物を基材に含浸、コーティング、スプレー処理等の方法で付着せしめた後、必要に応じて過剰分を搾液後、室温~180℃にて10秒~4時間乾燥する方法が挙げられる。

【0056】本発明のバインダー組成物を用いて得られる布帛またはクッション体は、カーペット、衣料、ろ過材、壁紙、合成皮革用基布、包帯、オムツ、シート、カーテン、寝具、座席シート等に使用される。

【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部、%は重量%である。

【0058】製造例1

平均分子量4000のグリセリンポリプロピレンオキシド付加物400部、ジメチロールプロピオン酸40部およびトリレンジイソシアネート120部を80℃にて4時間反応させ、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを得、これをトリエチルアミン30部で中和した後、攪拌下、徐々に水885部を加えてカルボキシル基を有するウレタン樹脂エマルジョン (樹脂1) (固形分濃度40%) を得た。

【0059】製造例2

攪拌機、滴下ポンペ、窒素ガス導入管、温度計を備えた加圧反応容器にラジカル重合性基を有する乳化剤としてメタクリロイルオキシポリオキシプロピレン (重合度=9) 硫酸エステルNa塩5部、水150部、スチレン32部、メチルメタクリレート9部、メタクリル酸9部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、滴下ポンペからブタジエン45部を圧入し、50℃に昇温し、同温度で30時間反応させた。水酸化ナトリウム水溶液でpH8.5に調整し、減圧下未反応モノマーをストリップングすることによって、カルボキシル基を有するSBRラテックス (樹脂2) (固形分40%) を得た。水相の乳化剤量は0.0003mmol/g (樹脂) であった。

【0060】製造例3

製造例2と同様にして、スチレン20部、N-メチロールアクリルアミド10部、ブチルアクリレート35部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、メタクリル酸9部、アクリロニトリル5部およびメタクリロイルオキシポリオキシプロピレン（重合度=12）硫酸エステルNa塩5部を重合して、メチロール基を有するスチレン／アクリル樹脂エマルジョン（樹脂3）（固形分40%）を得た。水相の乳化剤量は、0.0005mmol/g（樹脂）であった。

【0061】製造例4

平均分子量1000のグリセリンポリプロピレンオキシド付加物400部、ジメチロールプロピオン酸40部およびトリレンジイソシアナート250部を80℃にて4時間反応させ、以下製造例1と同様にしてカルボキシル基を有するウレタン樹脂エマルジョン（樹脂4）（固形分濃度40%）を得た。

【0062】製造例5

ポリエチレングリコール（数平均分子量200,000 * 10

* 0) 92部、ポリブチレンアジペートジオール（数平均分子量2,000）8部およびヘキサメチレンジイソシアネート1.3部を170℃で5時間反応させ水溶性重合体1を得た。

【0063】製造例6

2-モルホリノエチルメタクリレート（モルホリンのエチレンオキシド1モル付加物とメタクリル酸とのエステル）100部および2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部をアンプルに仕込み、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、水溶性重合体2を得た。

【0064】実施例1～5、比較例1,2

各樹脂、各水溶性重合体および架橋剤を表1の処方で配合し（水で固形分濃度を40%に調整）、バインダー組成物1～7をそれぞれ得た。各樹脂から得られたフィルムの100%モデュラス及び永久伸び率を測定し、表1に示した。

【0065】

【表1】

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
バインダー番号	1	2	3	4	5	6	7
樹脂番号	1	2	3	1	1	4	4
配合量（部）	90	90	90	90	90	90	90
水溶性重合体番号	—	—	—	1	2	—	1
配合量（部）	0	0	0	0.5	0.5	—	0.5
架橋剤	A	B	—	A	A	A	A
配合量（部）	10	10	—	10	10	10	10
100%モデュラス(kg/cm ²)	25	10	30	23	12	100	98
永久伸び率(%)	4	2	6	5	2	25	27

【0066】100%モデュラス；JIS K6301に準じて測定した値

永久伸び率；JIS K6301に準じて、試験片の引っ張り率を50%、引っ張り保持時間を10時間、収縮後測定までの時間を2分間として測定した値

架橋剤A；メチロール化メラミン樹脂系架橋剤〔住友化学（株）製「スミテックスレジンM-3」〕

架橋剤B；グリセリントリグリシジルエーテル

【0067】得られたバインダー組成物に、ポリエステル※

※ル繊維の綿（厚さ；5cm、かさ比重；0.05）を含浸し、ゴムロールでウェットでの付着量が繊維重量に対し200%となるように搾液した後、100℃にて20分乾燥した。その後さらに150℃にて20分熱処理し、試験片を得た。試験片の反発弾性及び繰り返し永久圧縮歪を測定した。その結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
バインダー番号	1	2	3	4	5	6	7
反発弾性 (%)	47	45	48	63	59	30	32
永久圧縮歪 (%)	5	4	5	3	2	35	28

【0069】反発弾性；JIS K6401に準じて測定した。数値が大きい方が、クッション性が良好であることを示す。

永久圧縮歪率（繰り返し永久圧縮歪）；JIS K6401に準じて測定した。数値が小さい方が、強度が高いことを示す。

*

* 【0070】

【発明の効果】本発明のバインダー組成物を用いることにより、従来技術では達し得なかった優れたクッション性（反発弾性）と強度（永久圧縮歪）を兼ね備えた布帛またはクッション体を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年4月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 自己架橋型樹脂エマルション（A）および／または反応性官能基を有する樹脂エマルション（B1）と架橋剤（B2）との混合物（B）からなり、その形成皮膜の100%モデュラスが5～50kg/cm²であり、かつ永久伸び率が20%以下であることを特徴とする布帛またはクッション体用水系バインダー組成物。

【請求項2】 自己架橋型樹脂エマルション（A）が、分子内にメチロール基および／または加水分解性シリル基を有する樹脂エマルションである請求項1記載のバインダー組成物。

【請求項3】 架橋剤（B2）が、ポリエポキシ化合物、アミノ樹脂およびポリアジリジン化合物から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のバインダー組成物。

【請求項4】 一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体（C）をさらに含んでなる請求項1～3のいずれか記載のバインダー組成物。

30

40

※

※【請求項5】 （C）が、活性水素を2個以上有する数平均分子量が500未満の化合物（a1）のエチレンオキシド付加物（a）、活性水素を2個以上有する数平均分子量が500以上の非水溶性ポリオール（b1）のエチレンオキシド付加物（b）および水酸基反応性官能基を有する化合物（c）から誘導され、10,000～1,000,000の数平均分子量を有する水溶性重合体（C1）である請求項4記載のバインダー組成物。

【請求項6】 （C）が、環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル（d）を必須構成単位とする水溶性重合体（C2）である請求項4記載のバインダー組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか記載のバインダー組成物を付与された布帛またはクッション体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】水溶性重合体（C2）は、エステル（d）の重合体でも、エステル（d）と他のビニル系モノマー（e）との共重合体でもよいが、エステル（d）を構成単位として50重量%以上含有する必要がある。